

Processo al nitrato d'ammonio Colpevole o innocente?

di Paolo Cardillo

La tragica esplosione di Tolosa dello scorso settembre ha portato alla ribalta del grande pubblico il nitrato d'ammonio, uno dei più importanti prodotti dell'industria chimica mondiale, per volume di produzione.

Al di là di alcune ipotesi anche fantascientifiche, radio, televisioni, giornali si sono comunque trovati concordi soprattutto nel rimarcare l'estrema pericolosità del nitrato d'ammonio e il suo ruolo di protagonista in alcune catastrofi del passato.

Ma il nitrato d'ammonio è veramente così pericoloso? Questa rassegna cerca di rispondere alla domanda illustrando le caratteristiche di tale prodotto.

Il nitrato d'ammonio, NH_4NO_3 , è stato preparato e descritto per la prima volta nel 1659 da Glauber che lo chiamò *nitrum flammans* (dal colore giallo della fiamma, dovuto a tracce di sodio). Si ottiene dalla neutralizzazione dell'acido nitrico con ammoniaca in fase liquida o gassosa. È utilizzato soprattutto come fertilizzante ed è un costituente (*blasting agent*) di molti esplosivi, civili e militari; trova anche impiego come materia prima per la produzione di ossido nitroso N_2O e nell'industria fermentativa come nutrimento per i batteri. In commercio, il nitrato di ammonio è presente in forma granulata, cristallina e in perle.

Proprietà fisiche

Il nitrato d'ammonio è un solido cristallino incolore, che fonde a $169,6\text{ }^\circ\text{C}$. È molto solubile in acqua (il calore endotermico di soluzione a $25\text{ }^\circ\text{C}$ è $+25,5\text{ kJ/mol}$).

Presenta almeno cinque forme polimorfe, secondo la temperatura:

- forma α : tetragonale, $<-18\text{ }^\circ\text{C}$;
- forma β : rombica, tra -18 e $32,3\text{ }^\circ\text{C}$;
- forma γ : rombica, tra $32,3$ e $84,2\text{ }^\circ\text{C}$;
- forma δ : tetragonale, tra $84,2$ e $125,2\text{ }^\circ\text{C}$;
- forma ϵ : cubica, tra $125,2$ e $169,6\text{ }^\circ\text{C}$.

La forma β è quella più comune, a temperatura ambiente.

Le transizioni $\beta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ e $\delta \rightarrow \epsilon$ sono endotermiche; le transizioni $\beta \rightarrow \gamma$ e $\delta \rightarrow \epsilon$ sono accompagnate da una dilatazione (diminuisce la densità). L'aumento di volume della transizione $\beta \rightarrow \gamma$ è di circa



L'esplosione di Oppau del 1921

3,6%. Al contrario, la trasformazione $\gamma \rightarrow \delta$ avviene con diminuzione di volume di circa 0,2%. Il passaggio da una forma cristallina all'altra può alterare le condizioni fisiche del solido. Se durante l'immagazzinamento si verificano variazioni di temperatura al di sopra o al di sotto di $32\text{ }^\circ\text{C}$, con cicli riscaldamento-raffreddamento, le risultanti dilatazioni-contrazioni riducono gradualmente le dimensioni dei granuli in particelle più fini con conseguente impaccamento del materiale. Il nitrato di ammonio è molto igroscopico: sciogliendosi in acqua produce un abbassamento sensibile della tensione di vapore dell'acqua, così che la soluzione riesce ad assorbire l'umidità dell'atmosfera. Questo fatto comporta importanti conseguenze pratiche:

- il sale assorbe gradualmente l'umidità e i suoi cristalli, ricoperti di un sottile film di soluzione satura, possono impregnare ogni sostanza porosa con cui il nitrato umido entra in contatto (esempio, confezioni in legno o sacchi in iuta);
- il film di soluzione tra i cristalli altera le loro facce, con quelli più grandi che tendono a crescere a spese dei più piccoli. Inoltre, le escursioni termiche giornaliere nella massa leggermente umida portano alla dissoluzione del sale seguita dalla ricristallizzazione dei granuli che tendono, agglomerandosi, a cementarsi insieme durante l'immagazzinamento, in una massa compatta, difficile da movimentare.

Questo fenomeno, che si osserva sia nei grossi cumuli di nitrato sia dentro ai sacchi impilati uno sull'altro, prende il nome di *binding* quando i cristalli possono essere facilmente separati manualmente e di *caking* quando si forma un blocco duro e compatto. Il *caking* solitamente si verifica più facilmente sul fondo dei cumuli dove i cristalli sono sottoposti alla pressione del materiale soprastante.

P. Cardillo, Stazione sperimentale per i Combustibili - Viale A. De Gasperi, 3 - 20097 San Donato Milanese. cardillo@ssc.it.

Proprietà chimiche

Anche se molto puro, il nitrato contiene, oltre a tracce d'acqua, piccole quantità di acido nitrico e, più raramente, di ammoniaca.

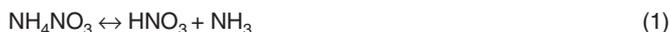
Chimicamente è una sostanza stabile poiché, a temperatura e pressione ambiente, ma anche in un largo intervallo di entrambe, può essere immagazzinato indefinitamente senza decomposizione.

Ha un bilancio d'ossigeno positivo e quindi ha proprietà ossidanti, anche se meno pronunciate rispetto ai nitrati dei metalli alcalini. Questo potere ossidante spiega perché in presenza anche di piccole quantità di sostanze combustibili le sue proprietà esplosive sono drasticamente alterate. Si è talvolta verificata l'accensione e la combustione di sacchi di iuta che hanno contenuto il nitrato d'ammonio, non sufficientemente puliti e lavati, posti in vicinanza delle linee del vapore a 100 °C. Riscaldato a 200 °C con amminosolfati dà luogo a deflagrazione, perciò esiste il pericolo di un'esplosione accidentale quando il nitrato d'ammonio entra in contatto con tessuti resi ignifughi con queste sostanze.

A caldo (80-100 °C) perde un po' di ammoniaca e diventa acido; questo spiega la reattività sotto i 100 °C con un certo numero di sostanze come la cellulosa che reagisce a dare CO₂, H₂O, e N₂. L'aggiunta dell'1% di urea, che neutralizza l'acido nitrico, è sufficiente a impedire questa reazione e a stabilizzare il sale.

Stabilità termica

Il nitrato d'ammonio, sottoposto a riscaldamento, vaporizza anche prima del suo punto di fusione (169,9 °C); i vapori si dissociano reversibilmente in acido nitrico e ammoniaca. Questa reazione è endotermica ($\Delta H = +170$ kJ/mol):



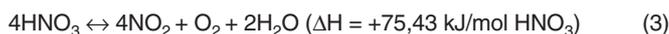
A circa 185 °C inizia una reazione esotermica, quella di decomposizione principale in acqua e N₂O, nota fin dal 1798:



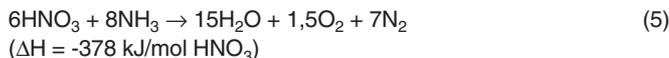
Le due reazioni (1) e (2) continuano contemporaneamente tra 200 e 300 °C e anche oltre. La decomposizione, in questo intervallo di temperatura, segue una legge del primo ordine (ad una data temperatura la velocità di reazione è proporzionale alla quantità di nitrato presente); l'energia di attivazione è compresa tra 150 e 200 kJ/mol.

L'umidità gioca un ruolo molto importante: il nitrato d'ammonio perfettamente anidro può essere fuso e mantenuto a 300 °C per molte ore senza decomposizione; tuttavia se il campione è inquinato da tracce d'acqua dà luogo alla reazione di decomposizione alle temperature sopra riportate.

Bisogna fare un'importante distinzione tra le reazioni che avvengono nel nitrato fuso e quelle che hanno luogo tra i gas originati dal riscaldamento del sale. Nel primo caso i gas contengono solo le quattro specie chimiche N₂O, H₂O, NH₃ e HNO₃, che si formano dalle reazioni (1) e (2). Se la reazione di decomposizione avviene invece in un ambiente chiuso (confinato), con i vapori che non possono essere allontanati, nella fase gassosa soprastante il sale fuso avvengono reazioni secondarie con sviluppo di azoto e ossigeno. Il meccanismo individuato prevede l'ossidazione dell'ammoniaca ad opera del diossido d'azoto che si forma dalla dissociazione dei vapori di acido nitrico:



Complessivamente:

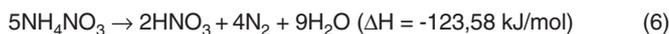


Dal momento che si consuma più ammoniaca che acido nitrico, la concentrazione di HNO₃ nei vapori aumenta e, di conseguenza, il nitrato fuso in equilibrio con la fase gas diventa acido.

Effetti catalitici

Come abbiamo visto in precedenza, il nitrato d'ammonio puro non si decompone rapidamente al di sotto di 200 °C ma, se sono presenti impurezze a base di cloruri (0,02%), la sua decomposizione allo stato fuso diventa più rapida (fino a 1.000 volte) e può avvenire a temperature più basse di 50-80 °C.

La reazione di decomposizione catalizzata dai cloruri libera soprattutto azoto ed è molto violenta in presenza di piccole quantità di acido nitrico (0,1-0,2%):

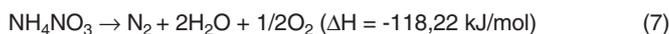


Questa reazione è spesso preceduta da un periodo di induzione più o meno lungo.

Sono stati riscontrati effetti catalitici sulla decomposizione del nitrato di ammonio anche da parte di altre sostanze contenenti rame, manganese, cobalto e, soprattutto, cromo.

Proprietà esplosive

Le proprietà esplosive del nitrato d'ammonio sono state dibattute a lungo. Da un punto di vista puramente teorico, il nitrato d'ammonio puro è un esplosivo in quanto può dar luogo ad una rapida reazione esotermica con liberazione di una notevole quantità di gas caldi. Marcelin Berthelot, nel 1869, riteneva che la completa esplosione del nitrato d'ammonio seguisse la seguente reazione:



Secondo questa equazione, l'energia liberata dall'esplosione è pari a 1.480 kJ/kg.

I comuni esplosivi rilasciano una quantità d'energia che varia tra 2.500 e 6.000 kJ/kg. Da questo dato si dovrebbe dedurre che il nitrato d'ammonio puro, come esplosivo, sia solo moderatamente forte. Il Dipartimento dei Trasporti degli Stati Uniti classifica il nitrato d'ammonio come un ossidante, analogamente ai nitrati di potassio e calcio.

Nello standard N. 490 "Storage of Ammonium Nitrate" (1993) della National Fire Protection Association (Nfpa) si legge: "Ammonium nitrate is capable of undergoing detonation with about half the blast effect of explosives, if heated under confinement that permits high pressure build-up, or if subjected to strong shocks, such as those from an explosive. The sensitivity of ammonium nitrate to detonation increases at elevated temperatures. Industrial use of ammonium nitrate extends to its use as an ingredient in blasting agents. When a carbonaceous or organic substance [...] is added and admixed with ammonium nitrate, the mixture may become a blasting agent."

A temperatura ordinaria, il nitrato d'ammonio puro è insensibile agli urti (anche di alta energia) e alla frizione. Se viene fatto deto-

Alcune esplosioni accidentali che hanno coinvolto il nitrato d'ammonio

Kriewald (1921)

L'esplosione ha riguardato due vagoni ferroviari contenenti 30 t di nitrato d'ammonio. Il sale si era talmente indurito e agglomerato che fu impossibile scaricarlo con le vanghe. Furono praticati dei fori nella massa compatta nei quali far brillare candelotti di dinamite. La conseguente esplosione provocò la morte di 19 persone e danni considerevoli. Il nitrato d'ammonio coinvolto conteneva circa lo 0,3% di H₂O ed era puro al 99,5%; le impurezze erano costituite da sostanze inorganiche (cloruro d'ammonio e solfati).

Oppau (1921)

Per una strana coincidenza, l'incidente di Oppau (21 settembre 1921) è avvenuto esattamente 80 anni prima di quello di Tolosa (21 settembre 2001). L'esplosione ha causato la morte di più di 500 persone e il ferimento di altre 1.900, la distruzione di gran parte dell'area attorno ad Oppau e danni alla città di Ludwigshafen distante 1,5 km. L'impianto, costruito dalla Basf nel 1917, produceva un fertilizzante costituito da una miscela di nitrato d'ammonio e solfato d'ammonio in rapporto 50:50. Questa miscela presentava, come altre, l'inconveniente di indurirsi e agglomerarsi durante lo stoccaggio. Era pratica comune sgretolare la massa con cariche esplosive. Da una serie di sperimentazioni compiute in precedenza, la Basf era giunta alla conclusione che la miscela non era in grado di detonare se conteneva meno del 60% di nitrato. Pertanto, lavorando con un rapporto 50/50 non si sarebbero dovuti correre rischi a seguito di questa pratica. Il deposito (61x31 m) dove si è verificata l'esplosione era un seminterrato posto 4 m sotto il livello del suolo e, quel giorno, conteneva 4.500 t di miscela. L'inchiesta, durata due anni, accertò che la miscela 50/50, innescata da un esplosivo e in condizioni di confinamento, era in grado di esplodere. È stato anche stabilito che la miscela non era perfettamente omogenea, ma che in alcune zone del cumulo il nitrato d'ammonio era presente in percentuali anche del 55-60%.

Tessenderloo (1942)

Nell'aprile del 1942, a Tessenderloo (Belgio), sono esplose 150 t di nitrato d'ammonio stoccate in un silo, causando la morte di numerose persone e provocando danni consistenti. Anche quest'esplosione è stata innescata dalla detonazione di alcuni candelotti esplosivi, utilizzati per disgregare la massa del nitrato che si era impaccata. Questa pratica era comune nei silos contenenti cloruro di potassio grezzo e quel giorno qualcuno ritenne che fosse possibile fare lo stesso con il nitrato.

Texas City (1947)

L'esplosione si è verificata nella stiva della nave Grandcamp, caricata con sacchi contenenti, oltre al nitrato d'ammonio, anche piccole quantità di paraffina, vaselina e resine varie. Il giorno dell'incidente, fu notata la presenza di fumo nella stiva ma il capitano ordinò di non usare acqua per non danneggiare il carico. La stiva e tutti i boccaporti di ventilazione furono sigillati; ciò nonostante l'incendio a bordo continuò ad aumentare. Quando fu deciso di usare l'acqua, lo scafo (di metallo) era ormai talmente caldo che l'acqua vaporizzò prima di poter avere effetto. Poco dopo avvenne l'esplosione che danneggiò il porto e parte della città. La causa più probabile d'innescò dell'incendio sembra essere stata un mozzicone di sigaretta buttato nella stiva. Sicuramente la presenza di materiali combustibili (miscela paraffina-vaselina-resina), a stretto contatto con il nitrato d'ammonio, ha influenzato le sue proprietà esplosive. Particelle incandescenti, trasportate dal vento, hanno raggiunto la nave High Flyer, distante 250 m, in cui erano stivate 1.000 t di zolfo e 960 t di nitrato d'ammonio. Anche questa nave si incendiò e più tardi esplose. Complessivamente ci furono più di 400 vittime.

Brest (1947)

La nave norvegese Ocean Liberty, ancorata nel porto di Brest, conteneva un carico di circa 3.900 t di nitrato d'ammonio granulare, simile a quello del disastro di Texas City e in sacchi dello stesso tipo. Oltre al nitrato, la nave trasportava altro materiale altamente combustibile. Si sviluppò un incendio che gli addetti non riuscirono a domare, perciò fu deciso di allontanare la nave dal porto. Mentre la nave cercava di allontanarsi, il fuoco raggiunse la stiva che conteneva il nitrato di ammonio che esplose. L'esplosione ha distrutto la nave provocando 25 vittime, anche in prossimità del porto.

Considerazioni sugli incidenti precedenti

Lo studio approfondito degli incidenti sopra riportati e di altri meno "sensazionali" che hanno avuto per protagonista il nitrato d'ammonio consente di affermare che nessuna esplosione si è verificata con il prodotto puro. Le esplosioni si sono verificate perché il nitrato di ammonio era miscelato, o è entrato in contatto, con sostanze combustibili o perché è stato fatto detonare intenzionalmente con cariche esplosive in condizioni di confinamento.

nare da un esplosivo, la massa di quest'ultimo deve essere molto grande o, il nitrato deve essere in condizioni rigorosamente confinate, la sua granulometria deve essere appropriata e la sua densità non troppo alta. Ancora, il nitrato d'ammonio puro, anche se stoccato in grande quantità e in condizioni adiabatiche, non ha la tendenza ad autoriscaldarsi. In caso d'incendio, il nitrato d'ammonio fuso può però fluire in punti in cui è presente un certo grado di confinamento oppure contaminarsi con determinate impurezze e quindi esplodere. Quando il nitrato d'ammonio viene riscaldato, le condizioni di confinamento giocano un ruolo fondamentale. È stato dimostrato che il nitrato d'ammonio si decompone molto rapidamente solo se la pressione può aumentare fino a 50-100 bar. Sperimentazioni condotte in assenza di confinamento o di confinamento parziale non hanno mai portato ad esplosioni, ma solamente a combustione con fiamma. Ciò è spiegabile in quanto la fase gas, in ambiente chiuso, reagisce per prima; essa è infatti costituita da ammoniacca, ossido nitroso e vapori di acido nitrico che possono reagire esotermicamente secondo le reazioni viste in precedenza, addirittura in modo esplosivo se la temperatura raggiunge

valori sufficientemente elevati. L'esplosione della fase gassosa può quindi innescare, di conseguenza, un'altra reazione nella fase liquida.

Le esperienze ricavate dagli incidenti del passato (v. box), l'enorme mole di dati sperimentali e di conoscenze raccolte nel corso degli anni hanno permesso di stabilire le condizioni più opportune per immagazzinare, trasportare e utilizzare in tutta sicurezza il nitrato d'ammonio.

Bibliografia

- [1] W.G. Sykes *et al.*, *Chem. Eng. Prog.*, 1963, **59**(1), 1963.
- [2] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Wiley & Sons, New York, 1978.
- [3] L. Medard, *Accidental Explosions*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1989.
- [4] F.P. Lees, *Loss Prevention in the Process Industries*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.